

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 275 520
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87118899.1

(51) Int. Cl.⁴ **C07D 471/04**, **A01N 43/90**,
//(**C07D471/04,221:00,221:00**)

(22) Anmeldetag: 19.12.87

(30) Priorität: 31.12.86 DE 3644825

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.88 Patentblatt 88/30

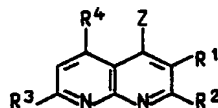
(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Graf, Hermann, Dr.**
Ginsterstrasse 15
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Franz, Lothar, Dr.**
Sternstrasse 197
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Sauter, Hubert, Dr.**
Neckarpromenade 20
D-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.**
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.**
Berliner Platz 7
D-6703 Limburgerhof(DE)

(94) **Substituierte 1,8-Naphthyridin-Derivate und diese enthaltende Fungizide.**

(57) 1,8-Naphthyridin-Derivate der Formel



worin

R¹ einen Alkyl- oder Alkoxy-alkylrest bedeutet,

R² und R³ Alkyl,

R⁴ Wasserstoff oder Alkyl,

Z NHR⁵ oder NH-NR⁶R⁷

R⁵ Wasserstoff, Allyl, Benzyl, Halogenbenzyl,

R⁶ und R⁷ Wasserstoff, Alkyl, Formyl oder C₁-C₄-Alkyl-CO

bedeuten sowie diese enthaltende Fungizide.

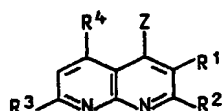
EP 0 275 520 A1

Substituierte 1,8-Naphthyridin-Derivate und diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,8-Naphthyridin-Derivate mit fungizider Wirkung, diese enthaltende Fungizide und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bekannt, N-Trichlormethylthio-tetrahydro-phthalimid (Chemical Week, June 21, 1972, Seite 46) als Fungizid zu verwenden. Außerdem sind die Verbindungen 2,7-Dimethyl-4-hydroxy-1,8-naphthyridin (Hermecz et al. J.Chem. Soc.Perkin Trans. 1, 1977, Seite 789) und 2,7-Dimethyl-4-chlor-1,8-naphthyridin (J.Het.Chem. 20, 1053-1056 (1983)) bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß 1,8-Naphthyridin-Derivate der Formel I



I,

worin

R¹ einen C₄-bis C₁₂-Alkyl- oder C₄-bis C₁₂-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-rest bedeutet,

R² und R³ unabhängig voneinander C₁-bis C₃-Alkyl,

R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Z NHR⁵ oder NH-NR⁶R⁷,

R⁵ Wasserstoff, Allyl, Benzyl, Halogenbenzyl,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Formyl oder C₁-C₄-Alkyl-CO- bedeuten, bekannte Verbindungen in ihrer fungiziden Wirkung übertreffen.

C₄-C₁₂-Alkyl ist beispielsweise gerades oder verzweigtes Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl,

Decyl, Undecyl, Dodecyl.

C₄-C₁₂-Alkoxy ist beispielsweise gerades oder verzweigtes Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy.

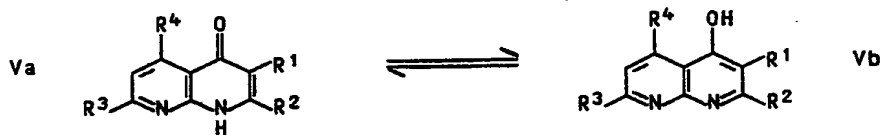
C₁-C₄-Alkyl ist beispielsweise gerades oder verzweigtes Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl.

Halogenbenzyl ist beispielsweise Chlorbenzyl, Dichlorbenzyl, Brombenzyl, Dibrombenzyl.

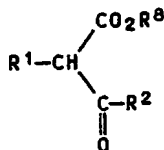
C₁-C₄-Alkyl-CO ist beispielsweise Acetyl, Propionyl, Butyryl. Halogen bedeutet beispielsweise Chlor oder Brom.

Die Herstellung der neuen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt vorgenommen werden:

4-Hydroxy-1,8-Naphthyridine der Formel Va, b,

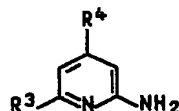


wobei diese Verbindungen Überwiegend in der Form Va vorliegen, erhält man, indem man β -Ketoester der Formel II



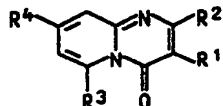
II,

mit einem entsprechenden 2-Amino-pyridin der Formel III



III.

wobei R⁸ für einen C₁-C₄-Alkylrest steht und R¹ bis R⁴ die oben genannte Bedeutung besitzen, zu 4H-Pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-onen der Formel IV



IV.

umsetzt und diese zu 4-Hydroxy-1,8-Naphtyridinen Va, b umlagert.

Die Darstellung der β -Ketoester II kann wie in Organic Synthesis Coll., Vol. 1, S. 248, oder in DE-OS 3 227 388 beschrieben, durchgeführt werden.

2-Amino-pyridine der Formel III sind in Beilstein, Handbuch der Organ. Chemie, Band E I 22, S. 633ff., Band E II 22, S. 342ff. sowie Band E III/IV 22, S. 4133ff. aufgeführt.

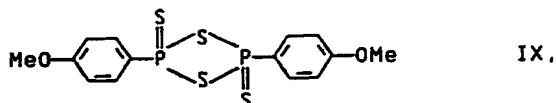
Die Umsetzung der β -Ketoester II mit den 2-Amino-pyridinen III kann vorteilhaft in einem die Kondensation erleichternden Lösungsmittel durchgeführt werden. Insbesondere kommen Polyphosphorsäure oder Gemische aus Polyphosphorsäure und Phosphoroxyltrichlorid bzw. Thionylchlorid, gegebenenfalls verdünnt mit einem inerten Solvens wie Toluol oder Xylol, in Frage. Die Reaktionstemperatur liegt i.a. zwischen 80 und 200°C, vorzugsweise bei 100 bis 150°C. Die Kondensationsprodukte werden isoliert, indem man die Reaktionsmischung, nach Abdampfen von gegebenenfalls vorhandenem inerten Solvens wie Toluol oder Xylol, durch Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids wie Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid neutralisiert, mit Wasser den entstandenen Niederschlag phosphatfrei wäscht und den verbliebenen Rückstand sorgfältig trocknet.

Eine Reinigung durch Kristallisation aus Solventien wie Pentan, Petrolether oder Ligroin kann gegebenenfalls angeschlossen werden.

Die Umlagerung der Kondensationsprodukte IV zu den 4-Hydroxynaphtyridinen Va, b wird in einem hochsiedenden, inerten Lösungsmittel wie Paraffin-Öl, Diphenyl, Diphenylether, Diphenyl/Diphenylether 1:1, Weißöl o.ä. bei Temperaturen zwischen 200 und 350°C, vorzugsweise bei 250 bis 300°C, vorgenommen. Durch Einrühren der erkalteten Reaktionsmischung in Lösungsmittel wie Pentan, Petrolether, Cyclohexan oder Ligroin wird das Produkt gefällt und durch Filtration abgetrennt. Eine weitere Reinigung ist meist nicht erforderlich.

Die 4-Hydroxy-naphtyridine Va, b lassen sich durch Umsetzung mit Phosphorhalogeniden oder Schwefelhalogeniden, vorzugsweise Phosphoroxyltrichlorid oder Thionylchlorid, halogenieren. Hierbei kann das Halogenierungsmittel im Überschuß als Solvens oder in (nahezu) äquimolaren Mengen in Gegenwart eines Solvens wie Benzol, Toluol, Xylol; Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Nitrobenzol; 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan oder 1,1,2-Trichlorethylen mit der Hydroxy-Verbindung zur Reaktion gebracht werden. Eine Base, z.B. Triethylamin oder N,N-Dimethylanilin, kann in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß zugesetzt werden. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 50 und 200°C, vorzugsweise 80 bis 120°C. Nach Verdampfen von überschüssigem Halogenierungsmittel bzw. Solvens wird der Rückstand mit Eiswasser, ggf. unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, behandelt und ggf. die Base durch Extraktion mit Säure entfernt. Das so gewonnene Chlorierungsprodukt bedarf meist keiner weiteren Reinigung.

Weiterhin lassen sich die 4-Hydroxy-naphtyridine Va, b durch Umsetzung mit einem Schwefelungsreagens wie Schwefelwasserstoff, Phosphorpentasulfid oder 2,4-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetan-2,4-disulfid (p-Methoxyphenyl-thionophosphin-sulfid) IX



5

(siehe z.B. W. Walter et al., Synthesis 1979, 941) in die entsprechenden 4-Mercapto-Verbindungen VI (X = SH) überführen. Als Lösungsmittel können Pyridin, Picoline, Lutidine, Collidine; 1,2-Dimethoxy-ethan, 10 Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan; Hexamethylphosphorsäuretriamid; Tetramethylharnstoff, N,N-Dimethylethylenharnstoff oder N,N-Dimethyl-propylenharnstoff verwendet werden.

Daran anschließend läßt sich die S-Alkylierung der so gewonnenen 4-Mercapto-Verbindungen zu den entsprechenden 4-Alkylthio-Verbindungen VI (X = S-Alkyl) vornehmen. Als Alkylierungsmittel seien Alkylhalogenide wie Methyl-oder Ethylchlorid, Methyl-oder Ethylbromid, Alkyl-tosylate oder -mesylate wie p- 15 Tolylsulfonsäure-oder Methansulfonsäuremethylester; Dialkylsulfate wie Dimethyl-oder Diethylsulfat genannt; ggf. kann unter Zusatz einer Base wie Natrium-oder Calciumcarbonat; Natrium-oder Kaliumhydroxid, ggf. unter Verwendung eines Solvens wie Methanol, Ethanol oder Butanol; Aceton oder 2-Butanon; N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen +20 und +150°C gearbeitet werden.

20 Danach kann die Oxidation der so erhaltenen 4-Alkylthio-Verbindungen in die entsprechenden 4-Alkylsulfinyl-bzw. 4-Alkylsulfonyl-Verbindungen VI (X = SO-Alkyl bzw. SO₂-Alkyl) vorgenommen werden, indem man sie mit einem bzw. zwei Äquivalenten eines Oxidationsmittels reagieren läßt. Als Oxidationsmittel kommen in Frage: Wasserstoff-peroxid; Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure, m-Chlorperbenzoesäure; tert.-Butylhydroperoxid, N-Methyl-morpholin-N-oxid; Kaliumpersulfat, Kaliumperoxodisulfat 25 oder Natriumpersulfat; als Lösungsmittel: Wasser, Essigsäure, Trifluoressigsäure; Methylenchlorid, 1,2-Dichlor-ethan, 1,1,1-Trichlorethan oder Chlorbenzol. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0 und +150°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C, mit oder ohne Katalysator.

Durch Reaktion mit Hydrazinen wie Hydrazin, Methylhydrazin, 1,1-Dimethylhydrazin; Formyl-oder Acetyl-hydrazin können die genannten 4-Halogen-Verbindungen VI (X = Halogen), 4-Mercapto-Verbindungen VI (X = SH), 4-Alkylthio-Verbindungen VI (X = Alkyl-S), 4-Alkylsulfinyl-Verbindungen VI (X = Alkyl-SO) 30 bzw. 4-Alkylsulfonyl-Verbindungen VI (X = Alkyl-SO₂) in die entsprechenden 4-Hydrazino-Verbindungen VII umgewandelt werden. Als Lösungsmittel kommen Ether wie Di-n-butyl-ether, Diethylen glykoldimethyl-oder -diethylether; Alkohole wie Butanol, 2-Ethylhexanol oder Ethylenglykol; N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid in Frage. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen +80°C und 35 +200°C.

Durch Reaktion mit ggf. substituierten Allyl-oder Benzyl-aminen können die gleichen Verbindungen wie bei der Umsetzung mit Hydrazin benannt in die entsprechenden 4-Allyl-amino bzw. 4-Benzyl-amino-Verbindungen VIII überführt werden, wobei entweder mit zwei Äquivalenten Amin oder einem Äquivalent Amin unter Zusatz einer Hilfsbase wie Triethylamin, Diisopropylethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en gearbeitet werden kann. Bezüglich 40 Reaktionstemperatur und Lösungsmittel sei auf den obigen Abschnitt (Umsetzung mit Hydrazinen) verwiesen.

Die genannten 4-Hydrazino-Verbindungen VII und die 4-Allyl-amino-bzw. 4-Benzyl-amino-Verbindungen VIII lassen sich mit einem geeigneten Reduktionsmittel in die entsprechenden 4-Amino-Verbindungen I (Z = NH₂) 45 umwandeln. Als Reduktionsmittel kommen Wasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators wie Nickel, Palladium oder Platin, ggf. dispergiert auf einem inerten Träger wie Aktivkohle, Kieselgur oder Aluminiumoxid, oder Natriumdithionit (Natriumhydrosulfit) in Frage, als Lösungsmittel Alkohole wie Methanol, Ethanol, Butanol; Carbonsäuren wie Ameisen-oder Essigsäure; Ether wie Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, ggf. im Gemisch mit Wasser, oder im Falle des Natriumdithionits, wäßrige Alkali-Lösungen wie 50 Natron-oder Kalilauge, ggf. unter Zusatz eines Lösungsvermittlers wie Ethanol, 1,4-Dioxan oder Ethylenglykol.

Die genannten Verbindungen VI können, ggf. unter Druck und erhöhter Temperatur, mit Ammoniak oder Metallamiden wie Lithium-, Natrium-oder Kaliumamid, auch direkt zu den entsprechenden Verbindungen I (Z = NH₂) 55 umgesetzt werden. Bei der Reaktion mit Ammoniak wird bei Drücken zwischen 20 und 200 bar (19,4 bis 194 k Pa) und Temperaturen zwischen 80 und 180°C gearbeitet, wobei mit fünf- bis 50fachem Überschuß Ammoniak gearbeitet werden kann; die Reaktion wird vorteilhafterweise in einem Solvens wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan oder Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) vorgenommen. Bei der Reaktion mit Metallamiden kann mit oder ohne Druck, mit äquivalenten Mengen oder Über-

schuß Metallamid in den obengenannten Solventien bei Temperaturen von 50 bis 250°C, ggf. unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers wie 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6 oder Dibenzo-18-Krone-6 vorgegangen werden.

5

Herstellungsbeispiel:

4-Amino-2,7-dimethyl-3-n-octyl-1,8-naphthyridin

a) 3,5-Dimethyl-2-n-octyl-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on (Beispiel Nr. 13 A)

10 10,8 g (100 mmol) 2-Amino-6-methyl-pyridin werden unter Rühren zu 100 g Polyphosphorsäure zugegeben. Man heizt binnen 2 h auf 120°C und tropft dabei 22,8 g (100 mmol) 2-n-Octyl-acetessigsäure-methylester zu. Es wird noch 30 min nachgerührt; danach läßt man abkühlen. Zur Reaktionsmischung gibt man anschließend 100 ml Wasser und läßt über Nacht rühren. Die entstandene einheitliche Lösung wird mit einer
 15 Lösung von 75 g Natriumhydroxid in 250 ml Wasser unter Kühlung versetzt und so lange bei Raumtemperatur (20°C) gerührt, bis die Bildung eines gelben Niederschlags beendet ist. Letzterer wird abgesaugt, intensiv mit 1,5 l Wasser nachgewaschen, trocken gesaugt und sorgfältig getrocknet. Ausbeute 23,9 g (83 %) eines nach Dünnschichtchromatogramm einheitlichen Pulvers mit Schmp. 42-45°C. Umlösen aus
 20 Petrolether ergibt nahezu farblose Kristalle mit Schmp. 56-58°C.

b) 4-Hydroxy-2,7-dimethyl-3-n-octyl-1,8-naphthyridin (Beispiel Nr. 13 B)

20 Man erhitzt 250 ml dickflüssiges Paraffinöl auf 300°C und setzt in kleinen Portionen 14,3 g (50,0 mmol) Produkt aus a) zu. Nach einer Reaktionszeit von 30 min. läßt man abkühlen, gibt 250 ml Petrolether zu, rührt 1,5 h nach und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Nach Nachwaschen und Trocknen fallen 5,72 g (40 %) graues Pulver mit Schmp. 215-216°C an. Die Substanz liegt laut IR-Spektren nahezu vollständig in der 1H-4-Keto-Form vor.

25 c) 4-Chlor-2,7-dimethyl-3-n-octyl-1,8-naphthyridin (Beispiel Nr. 13 C)

58,0 g (203 mmol) Produkt aus b) werden in 400 ml Phosphoroxotrichlorid 18 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird überschüssiges Chlorierungsreagens abdestilliert. Den Rückstand löst man in Dichlormethan, wäscht mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet und engt die Lösung ein. Man reibt den Rückstand mit Pentan an. Ausbeute 42 g (68 %), Schmp. 68-69°C, dünn-
 30 schichtchromatographisch einheitlich.

d) 4-Hydrazino-2,7-dimethyl-3-n-octyl-1,8-naphthyridin (Beispiel Nr. 13 D)

43,0 g (141 mmol) Produkt aus c) werden 12 h lang in 400 ml Hydrazinhydrat unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen saugt man das ausgefallene Material ab, löst in Dichlormethan, wäscht dreimal mit Wasser, trocknet und engt ein. Der Rückstand wird mit Pentan verrieben, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 33,4
 35 g (79 %), Schmp. 103-104°C.

e) 4-Amino-2,7-dimethyl-3-n-octyl-1,8-naphthyridin (Beispiel Nr. 13 E)

33,4 g (111 mmol) Produkt aus d) werden in 600 ml 10 %iger wäßriger Natronlauge suspendiert. Man heizt auf 65°C, gibt ca. 300 ml Ethanol zu, bis eine klare Lösung entstanden ist, läßt auf 45°C abkühlen und fügt 19,7 g (113 mmol) Natriumdisulfid hinzu. Danach erhitzt man 12 h unter Rückfluß. Bei Abkühlen entsteht
 40 ein Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und trocken gesaugt wird. Man behandelt nun mit Pentan, saugt nochmals ab und trocknet. Ausbeute 23,8 g (75 %), Schmp. 176-178°C.

Nach den angegebenen Verfahren wurden die in den nachstehenden Tabellen näher charakterisierten Wirkstoffe hergestellt. Die nicht näher charakterisierten Verbindungen können unter entsprechender Abwan-
 45 dung der Rohstoffe und Anpassung der Herstellvorschriften leicht erhalten werden; sie lassen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit eine vergleichbare Wirkung erwarten. Die in den Tabellen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

50

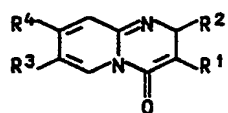
55

5

10.

15

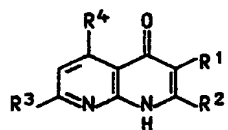
A:



(Vorprodukt)

20

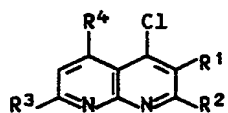
B:



(Vorprodukt)

25

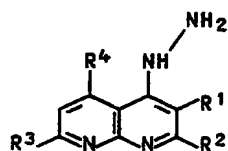
C:



(Vorprodukt)

35

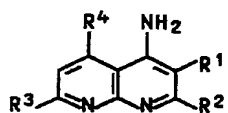
D:



(Endprodukt bzw.
Vorprodukt für E)

40

E:



(Endprodukt)

45

50

55

Tabelle

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A schmp. (°C)	B schmp. (°C)	C schmp. (°C)	D schmp. (°C)	E schmp. (°C)
1	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H					
2	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
3	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H					
4	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
5	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	H	54-55	217-218	84-85	157-158	207-208
6	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
7	i-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	H					
8	i-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
9	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	H	50-51	227-228	68-69	152-153	193-194
10	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
11	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃	CH ₃	H					
12	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
13	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	H	56-58	215-216	68-69	103-104	176-178
14	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
15	n-C ₉ H ₁₉	CH ₃	CH ₃	H					
16	n-C ₉ H ₁₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
17	n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	H					
18	n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
19	n-C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
20	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
21	(n-C ₃ H ₇)(CH ₃)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	H					
22	(n-C ₃ H ₇)(CH ₃)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃					

Tabelle: Fortsetzung

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A Schmp. (°C)	B Schmp. (°C)	C Schmp. (°C)	D Schmp. (°C)	E Schmp. (°C)
23	(C ₂ H ₅)(CH ₃)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	H					
24	(C ₂ H ₅)(CH ₃)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
25	(C ₂ H ₅) ₂ CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	H					
26	(C ₂ H ₅) ₂ CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
27	(n-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	H					
28	(n-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
29	t-C ₄ H ₉ CH ₂ (CH ₃)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	H					
30	t-C ₄ H ₉ CH ₂ (CH ₃)CHCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
31	t-C ₄ H ₉ CH ₂ (CH ₃)CH(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	H	Öl	204-207	79-82	100-104	Harz
32	t-C ₄ H ₉ CH ₂ (CH ₃)CH(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
33	(n-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CH-CH ₂ H ₂ C-CH(CH ₃)-O	CH ₃	CH ₃	H					
34	(n-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CH-CH ₂ CH ₂ -HC(CH ₃)-O	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
35	t-C ₄ H ₉ CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₂ -CH(CH ₃)-O	CH ₃	CH ₃	H					
36	t-C ₄ H ₉ CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₂ -CH(CH ₃)-O	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
37	(C ₂ H ₅) ₂ CHCH ₂ -O H ₂ C-CH(CH ₃)	CH ₃	CH ₃	H					
38	(C ₂ H ₅) ₂ CHCH ₂ -O H ₂ C-CH(CH ₃)	CH ₃	CH ₃	CH ₃					

α, α, α,

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Sie sind daher zur Bekämpfung von beispielsweise *Phytophthora infestans* an Tomaten und Kartoffeln, *Phytophthora parasitica* an Erdbeeren, *Phytophthora cactorum* an Äpfeln, *Pseudoperonospora cubensis* an Gurken, *Pseudoperonospora humuli* an Hopfen, *Peronospora destructor* an Zwiebeln, *Peronospora sparsa* an Rosen, *Peronospora tabacina* an Tabak, *Plasmopara viticola* an Reben, *Plasmopara halstedii* an Sonnenblumen, *Sclerospora macrospora* an Mais, *Bremia lactucae* an Salat, *Mucor mucedo* an Früchten, *Rhizopus nigricans* an Rüben sowie ferner von *Erysiphe graminis* an Getreide, *Uncinula necator* an Reben, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln und *Pyrenophora teres* an Gerste geeignet.

Die Wirkstoffe weisen eine hohe Pflanzenverträglichkeit auf. Ein Teil der Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach der Pilzinfektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen Bekämpfungserfolg zu erzielen.

Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 bis 5 kg Wirkstoff je ha.

Die Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und anderen Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Schwefel,

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat,

Zinkdimethyldithiocarbamat,

Zinkethylenbisdithiocarbamat,

Manganethylenbisdithiocarbamat,

Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat,

Tetramethylthiuramdisulfide,

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),

Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

Nitroderivate, wie

Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,

2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,

2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;

5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester

heterocyclische Substanzen, wie

2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,

2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,

O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,

5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol,

2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,

2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,

1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,

2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,

2-(Furyl-(2))-benzimidazol,

2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,

N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,

N-Trichlormethylthio-phthalimid,

- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid,
 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol,
 5 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 4-(2-Chlorphenylhydroazano)-3-methyl-5-isoxazonol,
 Pyridin-2-thio-1-oxid,
 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 10 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid,
 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 15 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
 2-Methyl-benzoesäure-anilid,
 2-Iod-benzoesäure-anilid,
 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
 20 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan ,
 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin,
 25 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon,
 30 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol,
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 35 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

- sowie verschiedene Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat,
 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,
 40 Hexachlorbenzol,
 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester,
 45 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 3-[3,5-Dichlorphenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin,
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid,
 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,
 50 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl)-1-methyl-benzhydrylalkohol.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, auch in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Dispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Verstäuben, Verstreuen, Verstreichen oder Gießen ausgebracht.
 55 Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in der Regel möglichst eine feine Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt oder nach Emulgieren in Wasser verwendbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen aus Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder

Dieselöl, ferner Kohlenteerölen usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten, oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Lauryl ethersulfate, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolalkohol, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin, Sulfita-blaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

30

Zubereitungsbeispiele für Pflanzenschutzmittel:

I. Man vermischte 90 Gew.-Teile der Verbindung des Beispiels 9 mit 100 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon und erhielt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet war.

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung des Beispiels 13 wurden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl bestand. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhielt man eine wäßrige Dispersion.

III. 20 Gew.-Teile der nach Beispiel 13 erhältlichen Verbindung wurden in einer Mischung gelöst, die aus 30 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl bestand. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser erhielt man eine wäßrige Dispersion.

IV. 20 Gew.-Teile der nach Beispiel 9 erhältlichen Verbindung wurden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl bestand. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser erhielt man eine wäßrige Dispersion.

V. 20 Gew.-Teile der nach Beispiel 13 erhältlichen Verbindung wurden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfita-blaue und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhielt man eine Spritzbrühe.

VI. 5 Gew.-Teile der nach Beispiel 9 erhältlichen Verbindung wurden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhielt auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gew.-Teile der nach Beispiel 13 erhältlichen Verbindung wurden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhielt auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

5 VIII.40 Gew.-Teile der nach Beispiel 13 erhältlichen Verbindung wurden mit 30 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser innig vermischt. Man erhielt eine stabile wäßrige Dispersion.

IX. 20 Gew.-Teile der nach Beispiel 9 erhältlichen Verbindung wurden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykoether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäureharnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhielt eine stabile ölige Dispersion.

Für die folgenden Anwendungsbeispiele wurden als bekannte Vergleichs-Verbindungen das N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (A, Chem.Week, June 21, 1972, Seite 46) und 2,7-Dimethyl-4-hydroxy-1,8-naphthyridin (B, Hermecz et al., J.Chem.Soc.Perkin Trans. I, 1977, Seite 789) verwendet.

Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

20 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 Gew.% Wirkstoff und 20 Gew.% Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht. Nach 24 Stunden wurden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert. Die Pflanzen wurden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt werden konnte.

25 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß bei der Anwendung als 0,025 %ige (Gew.%) Spritzbrühe beispielsweise die Verbindung 13E eine bessere fungizide Wirkung zeigt (97 %) als der bekannte Wirkstoff A (90 %).

Anwendungsbeispiel 2

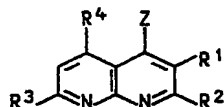
Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

35 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 Gew.% Wirkstoff und 20 Gew.% Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 8 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (Rebenperonospora) infiziert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgte die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.

45 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß bei der Anwendung als 0,05 %ige Spritzbrühe beispielsweise die Verbindungen 9E, 13D und 13E eine gute fungizide Wirkung zeigen (100 %).

Ansprüche

50 1. 1,8-Naphthyridin-Derivate der Formel I,



I

worin

R¹ einen C₄-bis C₁₂-Alkyl-oder C₄-bis C₁₂-Alkoxy-C₁-C₄-alkylrest bedeutet,

R² und R³ unabhängig voneinander C₁-bis C₃-Alkyl,

R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

5 Z NHR⁵ oder NH-NR⁶R⁷,

R⁵ Wasserstoff, Allyl, Benzyl, Halogenbenzyl,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Formyl oder C₁-C₄-Alkyl-CO
bedeuten.

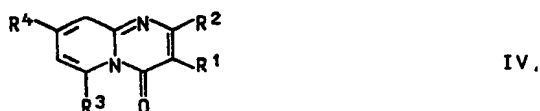
2. Verfahren zur Herstellung von substituierten 1,8-Naphthyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen β -Ketoester der Formel II



in der R⁸ für einen C₁-C₄-Alkylrest steht, mit einem 2-Amino-pyridin der Formel III



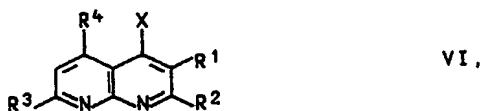
wobei R¹ bis R⁴ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen, zu einem Kondensationsprodukt der Formel IV



umsetzt, dieses zum Isomeren der Formel Va, b



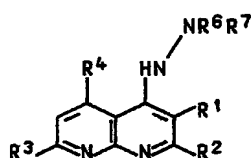
umlagert, dieses in das Derivat VI



überführt, wobei X die Bedeutung Halogen, Mercapto, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl hat, und dieses mit NH₂-NR⁶R⁷ oder NHR⁵ (R⁵ \neq H) zu Verbindungen I gemäß Anspruch 1 umsetzt und diese gegebenenfalls zu der Aminoverbindung (R⁵ = H) reduziert.

3. Verfahren zur Umsetzung von Verbindungen Va, b gemäß Anspruch 2 zu Verbindungen VI gemäß Anspruch 2, wobei X die Bedeutung Mercapto, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl hat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen Va, b mit einem Schwefelungsreagens umsetzt, die Umsetzungsprodukte gegebenenfalls mit einem Alkylierungsmittel am Schwefel alkyliert und gegebenenfalls ein-oder zweifach am Schwefel oxidiert.

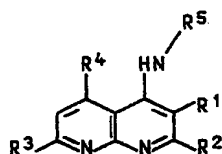
4. Verfahren zur Umwandlung von Verbindungen der Formel VI gemäß Anspruch 2 zu Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen VI mit Hydrazinen der Formel NH₂-NR⁶R⁷ zu 4-Hydrazino-Verbindungen der Formel VII



VII,

umsetzt und die Verbindungen der Formel VII unter Spaltung der N-N-Bindung zu Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 (Z = NH₂) reduziert.

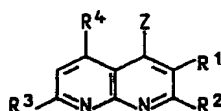
5. Verfahren zur Umwandlung von Verbindungen der Formel VI gemäß Anspruch 2 zu Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen VI mit NHR⁵ (R⁵ ≠ H) zu Verbindungen der Formel VIII



VIII,

umsetzt und die Verbindungen VIII unter Spaltung der C-N-Bindung zu Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 (Z = NH₂) reduziert.

6. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Trägerstoff und einem 1,8-Naphthyridin-Derivat der Formel I



worin

R¹ einen C₄-bis C₁₂-Alkyl-oder C₄-bis C₁₂-Alkoxy-C₁-C₄-alkylrest bedeutet,

R² und R³ unabhängig voneinander C₁-bis C₃-Alkyl,

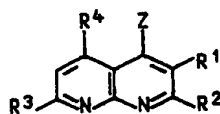
R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Z NHR⁵ oder NH-NR⁶R⁷,

R⁵ Wasserstoff, Allyl, Benzyl, Halogenbenzyl,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Formyl oder C₁-C₄-Alkyl-CO bedeuten.

7. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer fungizid wirksamen Menge eines 1,8-Naphthyridin-Derivats der Formel I



5

worin

R¹ einen C₁-bis C₂-Alkyl-oder C₁-bis C₂-Alkoxy-C₁-C₄-alkylrest bedeutet,

10 R² und R³ unabhängig voneinander C₁-bis C₃-Alkyl,

R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Z NHR⁵ oder NH-NR⁶R⁷,

R⁵ Wasserstoff, Allyl, Benzyl, Halogenbenzyl,

15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Formyl oder C₁-C₄-Alkyl-CO-
bedeuten.

8. 4-Amino-2,7-dimethyl-3-n-octyl-1,8-naphthyridin.

9. 4-Amino-2,7-dimethyl-3-n-hexyl-1,8-naphthyridin.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 8899

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	GB-A-1 432 967 (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZETI TERMEKEK GYARA RT.) * Seite 1, Zeile 15 - Seite 2, Zeile 6 *	1,2	C 07 D 471/04 A 01 N 43/90 // (C 07 D 471/04 C 07 D 221:00 C 07 D 221:00)
D,A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS I, 1977, Seiten 789-795, London, GB; I. HERMECZ et al.: "Nitrogen Bridgehead Compounds. Part 4. 1-3N-C-Acyl Migration. Part 2" * Seite 791, Tabelle 2 *	1,2	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 77, Nr. 21, 20. November 1972, Seite 446, Abstract Nr. 140016z, Columbus, Ohio, US; R. DOMORI et al.: "Aminonaphthyridines", & JP - A - 72 29519	1,2	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 86, Nr. 13, 28. März 1977, Seite 534, Abstract Nr. 89704d, Columbus, Ohio, US; O. LIVI et al.: "Synthesis and biological activity of 1,2,3-triazolo-1,8-naphthyridine derivatives", & FARMACO, Ed. Sci. 1976, 31(11), 797-808	1,6	
A	DE-A-2 918 591 (HOECHST AG) * Ansprüche 1, 5 *	1,6	
A	GB-A-1 496 371 (SERDEX) * Anspruch 1; Seite 1, Zeilen 20-22 * -/-	1,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 31-03-1988	Prüfer HASS C V F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 8899

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, Nr. 19, 7. November 1977, Seite 593, Abstract Nr. 152164r, Columbus, Ohio, US; M. WOZNIAK et al.: "2-Hydroxy-4-hydrazino-1,8-naphthyridine", & PL-86769 ---	4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 3, 19. Juli 1976, Seite 673, Abstract Nr. 21166d, Columbus, Ohio, US; W. CZUBA et al.: "Differences in the reactivity from nucleophilic substitution of halogens in position 2 and 4 of 1,8-naphthyridine", & ZESZ. NAUK. UNIW. JAGIELLON., PR.CHEM. 1975,(20), 61-70 ---	4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 15, 8. Oktober 1984, Seite 702, Abstract Nr. 130611q, Columbus, Ohio, US; G.B. BARLIN et al.: "Potential antimalarials. I. 1,8-Naphthyridines", & AUST. J. CHEM. 1984, 37(5), 1065-73 -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL4)
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 31-03-1988	Prüfer HASS C V F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.